

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-038253

(43)Date of publication of application : 02.03.1984

(51)Int.Cl.

C08L 33/12  
//(C08L 33/12  
C08L 33/06 )

(21)Application number : 57-148877

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 27.08.1982

(72)Inventor : KISHIDA KAZUO  
HASEGAWA AKIRA  
SUGIMORI MASAHIRO

## (54) LIGHT-DIFFUSING ACRYLIC RESIN MOLDING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a light-diffusing acrylic resin molding which has both high light diffusing ability and high light transmittance and does not cause lowering in the light diffusing ability even when fabricated, by blending a specified quantity of a specified crosslinked polymer with a methyl methacrylate polymer.

CONSTITUTION: A resin compsn. obtd. by blending 1W30pts.wt. crosslinked polymer with 100pts.wt. methyl methacrylate polymer is molded to obtain the titled molding. Said crosslinked polymer has a particle size of 10W500 $\mu$ , a gel content of 50W90wt% and a degree of swelling of 3W25 and can be obtd. by suspension- polymerizing 0.5W5pts.wt. crosslinkable monomer and 100pts.wt. non-crosslinkable monomer mixture consisting of 50W90wt% C1WC4 alkyl methacrylate, 10W40wt% C1WC8 alkyl acrylate, 0W20wt% arom. vinyl monomer and 0W 20wt% monoethylenically unsaturated monomer.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—38253

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 33/12  
// (C 08 L 33/12  
33/06 )

識別記号

庁内整理番号  
7142—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)3月2日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 光拡散性アクリル樹脂成形体

⑯ 特 願 昭57—148877

⑰ 出 願 昭57(1982)8月27日

⑱ 発 明 者 岸田一夫  
大竹市御幸町20番1号三菱レイ  
ヨン株式会社内

⑲ 発 明 者 長谷川章  
東京都中央区京橋二丁目3番19

号三菱レイヨン株式会社内

⑳ 発 明 者 杉森正裕  
大竹市御幸町20番1号三菱レイ  
ヨン株式会社内

㉑ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番19  
号

㉒ 代 理 人 弁理士 吉沢敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

光拡散性アクリル樹脂成形体

2. 特許請求の範囲

メチルメタクリレート系重合体100重量部  
に対し下記の架橋ポリマーを1〜30重量部配  
合した樹脂組成物を成形して得られる光拡散性  
アクリル樹脂成形体。

架橋ポリマー：

アルキル基の炭素数が1〜4の

アルキルメタクリレート 50〜90重量%

アルキル基の炭素数が1〜8の

アルキルアクリレート 10〜40重量%

芳香族ビニルモノマー

0〜20重量%

その他のモノエチレン性不飽和

モノマー 0〜20重量%

からなる非架橋性モノマー100重量部と架

橋性モノマー0.5〜5重量部を懸濁重合して

得られる粒子径10〜500μ、ゲル含有量

50〜90重量%、膨潤度3〜25なる架橋

ポリマー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高い光拡散性を有すると同時に高い  
光線透過率をも兼ね備えた照明カバー等に適し  
た光拡散性アクリル樹脂成形体に関する。

従来アクリル樹脂成形体に光拡散効果を与え  
る方法としては基材樹脂に硫酸バリウム、酸化  
チタン、タルク等の無機化合物の微粒子を分散  
させるか、あるいは型模様のあるダイスで押出  
すか、エンボスロールを通すなどの機械的手法  
で凹凸模様を付与する方法が一般的であつた。

しかしながら型模様のあるダイスやエンボス  
ロールを用いる方法ではある程度光拡散効果の  
ある成形板は得られても、照明カバー等の用途  
に応じた各種形状に二次加工した場合、表面の  
凹凸が失なわれて十分な光拡散効果を示す、成  
形体が得られないという重大な欠点があつた。

また、無機化合物の微粒子を基材樹脂に添加  
した場合には一般に十分な光拡散性は得られて  
も光線透過率の低下が大きいという欠点があり、

しかも衝撃強度等の基材樹脂の物性を低下させるという欠点をも有していた。

本発明はこれら従来方法の欠点を改善したものであり、特定の架橋ポリマーをメチルメタクリレート系重合体に特定量配合することにより高い光拡散性と高い光線透過率とを兼ね備え、かつ二次加工をしても光拡散性が低下しない光拡散性アクリル樹脂成形体とし得ることを見出し本発明に到達した。

本発明はメチルメタクリレート系重合体100重量部に対し下記の架橋ポリマーを1～30重量部配合した樹脂組成物を成形して得られる光拡散性アクリル樹脂成形体である。

架橋ポリマー：

アルキル基の炭素数が1～4の アルキルメタクリレート	50～90重量%
アルキル基の炭素数が1～8の アルキルアクリレート	10～40重量%
芳香族ビニルモノマー	0～20重量%
その他のモノエチレン性不飽和 モノマー	0～20重量%

系重合体に添加して成形してもその成形体表面は粗い感じであり、照明カバー等の素材としては好ましくないものとなる。一方粒子径が10μ未満の架橋ポリマー、特に乳化重合により得られる1μ以下の粒子径のものでは十分な光拡散効果は得られない。

本発明で用いられる架橋ポリマーを構成するモノマー類にもその適正な組成域が存在し、それ以外の組成では光拡散効果が不十分だったり、光線透過率が不十分だったり、あるいはこれを配合、成形して得られる成形体表面が粗い感じのものしか得られない。

本発明で用いられる架橋ポリマーを構成するのに適したモノマー組成はアルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート50～90重量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート10～40重量%、芳香族ビニルモノマー0～20重量%およびその他のモノエチレン性不飽和モノマー0～20重量%からなる非架橋性モノマーとこれら非架橋性モノマ

からなる非架橋性モノマー100重量部と架橋性モノマー0.5～5重量部を懸濁重合して得られる粒子径10～500μ、ゲル含有量50～90重量%、膨潤度3～25なる架橋ポリマー。

本発明はメチルメタクリレート系重合体の光拡散剤として特定の組成、粒子径、ゲル含有量、膨潤度を有する架橋ポリマーを配合したことを特徴とするものであり、これにより従来の無機系の光拡散剤を配合した場合では決して得られなかつた優れた性能を有する光拡散性アクリル樹脂成形体を提供するものである。

本発明の特徴の1つは光拡散剤として用いられる架橋ポリマーの製造方法およびその生成粒子径の規制である。即ち架橋ポリマーは懸濁重合により得られる粒子径10～500μ、好ましくは35～200μのものが用いられる。粒子径が500μを超える架橋ポリマーではたとえその組成やゲル含有量、膨潤度が本発明で規制する範囲内であつてもメチルメタクリレート

一の合計量100重量部あたり0.5～5重量部の架橋性モノマーから成る組成である。

アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレートとしてはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート等を単独で又は混合して用いることが出来るがメチルメタクリレートが特に好ましい。アルキルメタクリレートの使用量は50～90重量%、好ましくは55～70重量%である。

アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレートとしてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等を単独で又は混合して用いることが出来るがブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等ガラス転移温度が低いものにより好ましい。アルキルアクリレートの使用量は10～40重量%、好ましくは25～40重量%である。

芳香族ビニルモノマーとしてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ハロゲン化スチレン等を用いることが可能であり、その使用量は0~20重量%、好ましくは3~15重量%である。芳香族ビニルモノマーを20重量%を超えて用いると光線透過率等の低下をまねくので好ましくない。架橋ポリマーの屈折率調整、架橋度のコントロールなどの点からは20重量%を超えない範囲で用いた方が良い結果が得られる場合が多い。

その他のモノエチレン性不飽和モノマーは特に用いる必要はないが、20重量%を超えない範囲で用いることは可能である。具体例としてはフマル酸、マレイン酸および共重合可能なカルボン酸とそのエステル類、アクリル酸、メタアクリル酸、アクリロニトリル、ハロゲン化ビニル、およびビニルエステル類等が使用可能である。

架橋性モノマーとしては、分子内に2個以上の不飽和結合を持つ化合物が用いられるが、特

にその2個以上の不飽和結合のうちの少なくとも1個がアリル基である様な化合物であることが好ましい。このようなアリル基含有架橋モノマーを用いることにより、本発明の特徴の1つである架橋ポリマーの膨潤度、ゲル含量のコントロールが容易になるばかりでなく、架橋ポリマー内部に適度の架橋分布を与えるので良好な特性が得られやすくなる。アリル基を含有する架橋性モノマーとしてはアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアネートが代表的なものであり、アリルメタクリレートが特に好ましい。さらにこれら以外のその他の架橋性モノマーとしてはエチレングリコールジメタクリレート等のアルキレングリコールの不飽和カルボン酸エステル；プロピレングリコールジアリルエーテル等のアルキレングリコールの不飽和アルコールエーテル；ジビニルベンゼン等の多価ビニルベンゼン等があげられる。架橋性モノマーの添加量は、前記非架橋性モノマーの合計量100重量部あたり0.5~5

重量部であり、特に10~40重量部であることが好ましい。

本発明のもう1つの特徴はある特定のゲル含有量および膨潤度を有する架橋ポリマーを拡散剤として用いるという事である。

下記に示す測定法で得られたゲル含有量の値が50~90重量%、好ましくは60~85重量%でかつ膨潤度が3~25、好ましくは7~20の架橋ポリマーを用いた場合にのみメタクリレート系重合体に対する優れた光拡散効果を与える。

ゲル含有量が50重量%未満の架橋ポリマーあるいは膨潤度が25を超える架橋ポリマーを用いた場合には十分な光拡散効果が得られないばかりか全体的にいくぶんヘイズイになり光線透過率も低下するので好ましくない。逆にゲル含有量が90重量%を超えるか、あるいは膨潤度が3未満の架橋ポリマーを用いた場合には成形体表面は荒れた感じになり、特殊な場合を除き照明カバー等の用途には向かないものになる。

#### (ゲル含有量・膨潤度の測定法)

所定量の架橋ポリマーを秤量ビンに秤量し、約100倍量のメチルエチルケトン(MEK)中に48時間浸漬する。浸漬後余分のMEKをデカンテーションにより十分に除去し、MEKで膨潤状態にある試料の重量を求める。次いで減圧乾燥によりMEKを乾燥除去し試料の絶乾重量を測定する。算出は次式に従う。

$$\text{ゲル含有量(重量\%)} = \frac{\text{絶乾重量(MEK浸漬後)}}{\text{採取試料重量}} \times 100$$

$$\text{膨潤度} = \frac{\text{MEK膨潤状態の試料重量} - \text{絶乾重量}}{\text{絶乾重量}}$$

架橋ポリマーのゲル含有量、膨潤度の調整は主に用いる架橋性モノマーの種類、量の調整および適量の連鎖移動剤の使用により行なわれる。連鎖移動剤としては炭素数2~20のアルキルメルカプタン、エステル系メルカプタン等通常用いられるものを用いることが出来る。

架橋ポリマーの懸濁重合は通常行なわれる方法で行なう事が出来、用いる開始剤、懸濁安定

剤については特に制限はないが、粒子径、ゲル含量等の物性が好ましい範囲から逸脱しない様その使用量等について注意が必要である。

本発明におけるメチルメタクリレート系重合体とはメチルメタクリレートの単独重合体もしくはメチルメタクリレートと他のモノマー、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、エチルメタクリレート等との共重合体でメチルメタクリレート成分が85%以上のものを言う。

本発明における架橋ポリマー系拡散剤の使用量はメチルメタクリレート系重合体100重量部に対し、1〜30重量部、好ましくは5〜15重量部である。

メチルメタクリレート系重合体と架橋ポリマー系光拡散剤との混合はヘンシエルミキサーを用いる等通常の方法で行なうことができる。

メチルメタクリレート系重合体と架橋ポリマー系拡散剤との混合物は通常のメチルメタクリレート系重合体と同様の方法、すなわち押出し

アリルメタクリレート	1.5重量部
トードデシルメルカプタン	0.3重量部
アゾビスイソブチロニトリル	0.5重量部
ポリビニルアルコール	1.0重量部
水	200重量部

容器内を十分にチツ素ガスで置換した後、上記化合物の混合物を攪拌しながら70℃まで加熱し、チツ素ガス中で重合を進めた。4時間後に90℃まで昇温し、90℃に1時間保持して重合を完了させた。重合終了後脱水・水洗・乾燥して粒状ビーズを得た。

得られたビーズの平均粒子径は120μであり、ゲル含有量は75重量%、膨潤度は1/1であつた。

## (2) アクリル樹脂成形体の製造

メチルメタクリレート系重合体（三菱レイヨン（株）製、アクリベツトMDK）100重量部に対し、(1)で得られた架橋ポリマー10重量部を配合し、ヘンシエルミキサーを用いてよく混合した後、押出機を用いてベレット

法、射出成形法等の方法により成形体とすることが出来る。

なお本発明の目的を達成する範囲内で、商品価値を高める為、微量の染料、ブルーイング剤、螢光増白剤、光安定剤、熱安定剤その他の添加剤を別に配合添加することは差しつかえない。

この様にして得られた成形体は優れた光拡散効果と高い光線透過率とを兼ね備えており、照明カバー等の素材として好適なものである。

以下実施例により更に詳細に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 実施例 1

### (1) 架橋ポリマーの製造

攪拌器、還流冷却器、チツ素ガス導入口等のついた反応容器に次の化合物を仕込んだ。

メチルメタクリレート	60重量部
<i>n</i> -ブチルアクリレート	30重量部
スチレン	10重量部

化した。

得られたベレットを80℃で一昼夜乾燥した後、同じ押出機を用い220℃で押出して2.5mm厚の押出板を成形した。

得られた成形板の全光線透過率、曇りを積分球式ヘーズメーターで測定した。またその60度鏡面光沢度をデジタル変角光沢計（スガ試験機製）で測定するとともに、成形板の表面の状態を目視にて判定した。

この成形板の全光線透過率は85%、曇りは79であり、60度鏡面光沢度は23であつた。また表面状態は均一で粗い感じはなく優れたものであつた。

## 参考例 1

ポリビニルアルコールの量を0.3重量部にする他は実施例1-(1)と同様にして架橋ポリマーを得た。得られた架橋ポリマーのゲル含有量および膨潤度は実施例1-(1)とほぼ同じであつたが、その平均粒子径は約600μとかなり大き

かつた。

この架橋ポリマーを篩別し、その32メッシュ(500μ)通過分を実施例ノ-1)で得た架橋ポリマーのかわりに用いる他は、実施例ノ-1)と同様の手順で押出板を製造し、同様に評価した。

この成形板の全光線透過率は92%、曇価は76であつたが表面は非常にザラザラした荒れた感じであり、照明カバー等には好ましくないものであつた。

#### 参考例2

実施例ノ-1)で用いたのと同様の反応容器に次の化合物を仕込んだ

メチルメタクリレート	40 重量部
n-ブチルアクリレート	30 重量部
スチレン	10 重量部
アリルメタクリレート	1.5 重量部
tert-ブチルメルカプタン	0.3 重量部
過硫酸カリウム	0.3 重量部

#### 実施例2

実施例ノ-1)で用いたのと同じ反応容器に次の化合物を仕込み実施例ノ-1)と同様の手順で粒状の架橋ポリマーを得た。

メチルメタクリレート	35 重量部
ブチルメタクリレート	30 重量部
n-ブチルアクリレート	30 重量部
スチレン	5 重量部
アリルメタクリレート	1.5 重量部
n-オクチルメルカプタン	0.3 重量部
ラウロイルパーオキサイド	1.5 重量部
第三リン酸カルシウム	1.0 重量部
界面活性剤	0.01 重量部
水	200 重量部

得られたビーズ状架橋ポリマーの平均粒子径は約90μであり、ゲル含有量は77重量%、膨潤度は1.3であつた。

このビーズ状架橋ポリマーを実施例ノ-1)で製造した架橋ポリマーのかわりに用いる他は、実施例ノ-1)と同様の手順で押出板を製造し、

スルフォコハク酸のエステルソーダ塩 1.5 重量部  
水 250 重量部

容器内を十分にチツ素ガスで置換した後、上記化合物の混合物を攪拌しながら70℃まで昇温し、そのまま5時間保持して重合を完了させた。得られたラテックス中のポリマー粒子は約0.2μの粒子径を有していた(光透過法で測定)。このラテックスに5重量部の塩化カルシウムを添加して塩析し、さらに脱水・水洗・乾燥して粉末状の架橋ポリマーを得た。

この乳化重合により得られた架橋ポリマーを実施例ノ-1)で得た架橋ポリマーのかわりに用いる他は全く実施例ノ-1)と同様にして押出板を製造し同様に評価した。

この成形板は全光線透過率89%、曇価10、60度鏡面光沢度107であり、光拡散効果が不十分で照明カバーとして不向きなものであつた。

同様の手順で評価した。

この押出板の全光線透過率は85%、曇価は77、60度鏡面光沢度は29であり、表面状態も均一で極めて良好であつた。

#### 参考例3

実施例ノ-1)で用いたのと同じ反応容器にアリルメタクリレートを除く実施例2で用いた化合物を仕込み、実施例ノ-1)と同様の手順で粒状の未架橋ポリマーを得た。

得られたビーズ状ポリマーの平均粒子径は約90μであり、ゲル含有量は0であつた。

この未架橋ポリマーを実施例ノ-1)で製造した架橋ポリマーのかわりに用いる他は実施例ノ-1)と同様の手順で押出板を製造し、同様の手順で評価した。

この成形板はやや曇つた感じではあるが光拡散度は低く、また60度鏡面光沢度が115と高く、照明用カバー等の用途には不向きなものであつた。

## 参考例 4

実施例ノ一(1)で用いたのと同じ反応容器に、アリルメタクリレートを7重量部用いる他は実施例2と同じ化合物を仕込み、実施例ノ一(1)と同様の手順で粒状の架橋ポリマーを得た。

得られた架橋ポリマーの平均粒子径は約90 $\mu$ であり、ゲル含有量は96重量%、膨潤度は2.9であつた。

この架橋ポリマーを実施例ノ一(1)で得た架橋ポリマーのかわりに用いる他は実施例ノ一(2)と同様にして押出板を製造し、同様に評価した。

この成形板は表面が荒くザラザラしており、照明カバー等の用途には不向きなものであつた。

特許出願人 三髪レイヨン株式会社

代理人 井堀士 吉 沢 敏 夫

